

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-020787  
 (43)Date of publication of application : 23.01.2002

---

(51)Int.CI. C11D 1/72  
 C11D 1/722  
 C11D 3/26  
 C11D 3/30  
 C11D 17/08  
 H01L 21/304  
 H01L 21/306

---

(21)Application number : 2000-203437 (71)Applicant : WAKO PURE CHEM IND LTD  
 (22)Date of filing : 05.07.2000 (72)Inventor : KAKIZAWA MASAHIKO  
 UMEKITA KENICHI  
 HAYASHIDA KAZUYOSHI

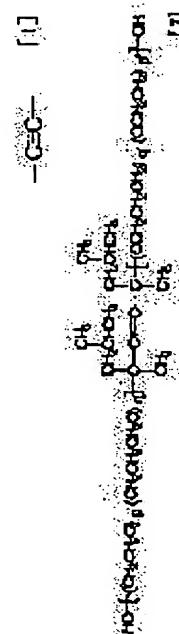
---

## (54) DETERGENT FOR COPPER WIRING SEMICONDUCTOR SUBSTRATE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a detergent capable of effectively removing impurities on the surface of a semiconductor having a copper wiring on the surface without causing corrosion and oxidation of the copper wiring and surface roughness and to provide a method for cleaning.

SOLUTION: This detergent for the surface of a semiconductor having a copper wiring on the surface comprises a nonionic surfactant containing a group of formula (1) in the molecule, for example, a nonionic surfactant of general formula 7 ( $p+q+p'+q'$  is 1-20). This method for cleaning the surface of a semiconductor uses the detergent. This semiconductor having a copper wiring on the surface is obtained by treating the surface a semiconductor with the detergent.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号 ✓

特開2002-20787

(P2002-20787A)

(43)公開日 平成14年1月23日 (2002.1.23)

(51)Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	F I	テマート <sup>2</sup> (参考)
C 11 D	1/72	C 11 D	4 H 0 0 3
	1/722		5 F 0 4 3
	3/26		
	3/30		
	17/08	3/26	
		3/30	
		17/08	

審査請求 未請求 請求項の数36 OL (全16頁) 最終頁に統く

(21)出願番号 特願2000-203437(P2000-203437)

(22)出願日 平成12年7月5日 (2000.7.5)

(71)出願人 000252300  
和光純薬工業株式会社  
大阪府大阪市中央区道修町3丁目1番2号  
(72)発明者 柿澤 政彦  
埼玉県川越市大字的場1633番地 和光純薬  
工業株式会社東京研究所内  
(72)発明者 梅北 雄一  
埼玉県川越市大字的場1633番地 和光純薬  
工業株式会社東京研究所内  
(72)発明者 林田 一良  
埼玉県川越市大字的場1633番地 和光純薬  
工業株式会社東京研究所内

最終頁に統く

(54)【発明の名称】 銅配線半導体基板洗浄剤

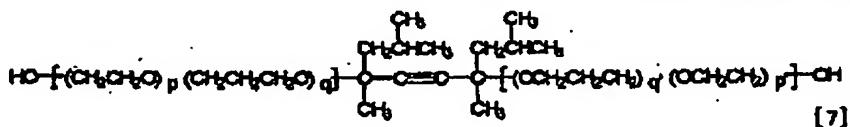
(57)【要約】 (修正有)

【課題】表面に銅配線が施された半導体表面を、銅配線の腐蝕や酸化を起こさず、且つ表面荒れを起こすことなく、当該表面の不純物を有効に除去し得る洗浄剤及び洗浄方法を提供する。

【解決手段】分子中に

—C≡C—

の基を有する、例えば一般式7のノニオン性界面活性剤を含む、表面に銅配線が施された半導体表面用の洗浄剤、これを用いた半導体表面の洗浄方法並びに該洗浄剤で処理して得た表面に銅配線が施された半導体。



(p + q + p' + q' は1~20である。)

【特許請求の範囲】

【請求項1】ノニオン性界面活性剤を含んでなる、表面に銅配線が施された半導体表面用洗浄剤。

【請求項2】ノニオン性界面活性剤が、分子中に

【化1】



で示される基を有するものである請求項1の何れかに記載の洗浄剤。

【請求項3】ノニオン性界面活性剤が、分子中に

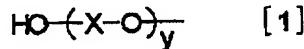
【化2】



で示される基と、ポリオキシアルキレン基を有するものである請求項1の何れかに記載の洗浄剤。

【請求項4】ポリオキシアルキレン基が、下記一般式 [1] で示されるものである請求項3に記載の洗浄剤。

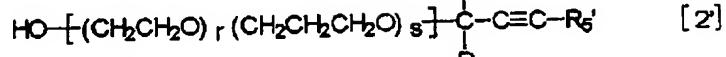
【化3】



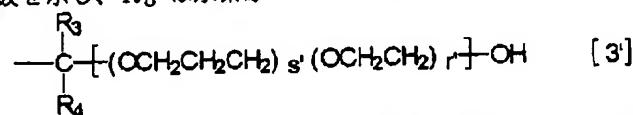
(式中、Xはアルキレン基を、yは正の整数を示す。)

【請求項5】ポリオキシアルキレン基が、ポリオキシチレン基又は/及びポリオキシプロピレン基である請求項3に記載の洗浄剤。

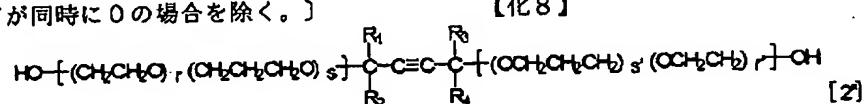
【請求項6】ノニオン性界面活性剤が、下記一般式 [2] で示されるものである請求項1に記載の洗浄剤。



(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は夫々独立して水素原子、水酸基、アルキル基又はヒドロキシアルキル基を示し、r及びsは夫々独立して0又は正の整数を示し、R<sub>5</sub>は水素原

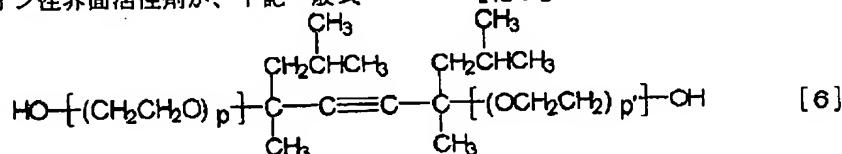


(式中、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は夫々独立して水素原子、水酸基、アルキル基又はヒドロキシアルキル基を示し、r'及びs'は夫々独立して0又は正の整数を示す。) 但し、r、s、r'及びs'が同時に0の場合を除く。)



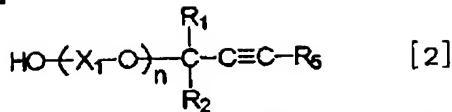
(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、r、r'、s及びs'は前記と同じ。)

【請求項10】ノニオン性界面活性剤が、下記一般式



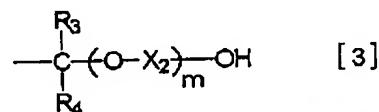
(式中、p+p'は1~20である。)

【化4】



(式中、X<sub>1</sub>は低級アルキレン基を示し、nは正の整数を示し、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は夫々独立して水素原子、水酸基、アルキル基又はヒドロキシアルキル基を示し、R<sub>5</sub>は水素原子、水酸基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又は下記一般式 [3] で示される基を示す。)

【化5】

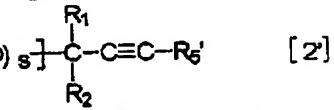


(式中、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は夫々独立して水素原子、水酸基、アルキル基又はヒドロキシアルキル基を示し、X<sub>2</sub>は低級アルキレン基を示し、mは正の整数を示す。)

【請求項7】一般式 [2] に於いて、R<sub>5</sub>が一般式 [3] で示される基であり、n個のX<sub>1</sub>及びm個のX<sub>2</sub>は夫々独立してエチレン基又はプロピレン基である請求項6に記載の洗浄剤。

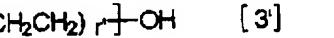
【請求項8】ノニオン性界面活性剤が、下記一般式 [2'] で示されるものである請求項1に記載の洗浄剤。

【化6】



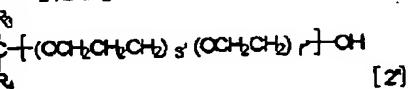
子、水酸基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又は下記一般式 [3'] で示される基を示す。

【化7】



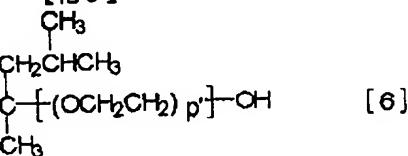
【請求項9】ノニオン性界面活性剤が、下記一般式 [2'] で示されるものである請求項1に記載の洗浄剤。

【化8】

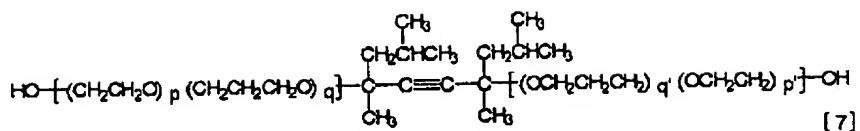


[6]、[7]又は[8]で示される化合物から選ばれるものである請求項1に記載の洗浄剤。

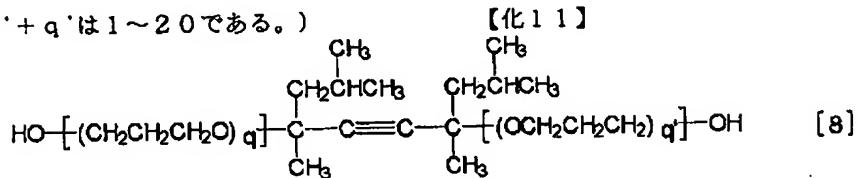
【化9】



【化10】



(式中、 $p + q + p' + q'$ は1~20である。)



(式中、 $q + q'$ は1~20である。)

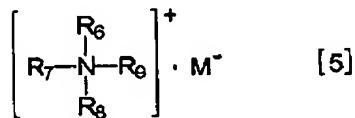
【請求項11】アルカリ性である請求項1~10の何れかに記載の洗浄剤。

【請求項12】更に含窒素アルカリ性化合物を含んでなる請求項1~11の何れかに記載の洗浄剤。

【請求項13】含窒素アルカリ性化合物がアンモニア、一級アミン、二級アミン、三級アミン又は四級アンモニウムから選ばれたものである請求項12に記載の洗浄剤。

【請求項14】四級アンモニウムが、下記一般式[5]で示される四級アンモニウムである請求項13に記載の洗浄剤。

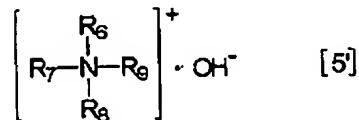
【化12】



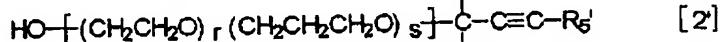
(式中、 $\text{R}_6\sim\text{R}_8$ は夫々独立して水酸基を有していてもよい炭化水素残基を示し、 $\text{M}^-$ はアニオンを示す。)

【請求項15】一般式[5]で示される四級アンモニウムが下記一般式[5']で示されるものである請求項14に記載の洗浄剤。

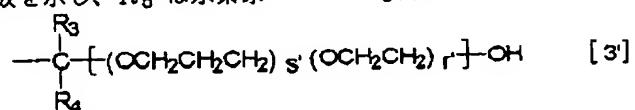
【化13】



(式中、 $\text{R}_6\sim\text{R}_8$ は夫々独立して炭素数1~6の低級アルキル基又は炭素数1~6のヒドロキシ低級アルキル基



(式中、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ は夫々独立して水素原子、水酸基、アルキル基又はヒドロキシアルキル基を示し、 $r$ 及び $s$ は夫々独立して0又は正の整数を示し、 $\text{R}_6$ は水素原



(式中、 $\text{R}_3$ 及び $\text{R}_4$ は夫々独立して水素原子、水酸基、アルキル基又はヒドロキシアルキル基を示し、 $r'$ 及び $s'$ は夫々独立して0又は正の整数を示す。)

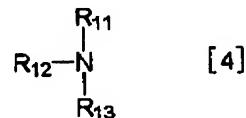
【化11】

を示す。)

【請求項16】一般式[5]で示される四級アンモニウムが、水酸化テトラメチルアンモニウム又は水酸化トリメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムである請求項15に記載の洗浄剤。

【請求項17】アンモニア、一級アミン、二級アミン又は三級アミンが下記一般式[4]で示されるものである請求項13に記載の洗浄剤。

【化14】



(式中、 $\text{R}_{11}$ 、 $\text{R}_{12}$ 及び $\text{R}_{13}$ は、夫々独立して水素原子、低級アルキル基、又はヒドロキシ低級アルキル基を示す。)

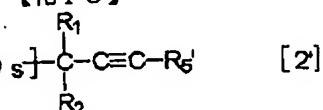
【請求項18】表面に銅配線が施された半導体表面を、請求項1~17の何れかに記載の洗浄剤で処理することを特徴とする、表面に銅配線が施された半導体表面の洗浄方法。

【請求項19】表面に銅配線が施された半導体表面を、請求項1~17の何れかに記載の洗浄剤の存在下、物理的洗浄工程に付することを特徴とする半導体表面の洗浄方法。

【請求項20】請求項18又は19に記載の方法によって表面に銅配線が施された半導体表面を洗浄することにより得られた表面に銅配線が施された半導体。

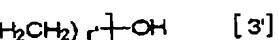
【請求項21】下記一般式[2']で示される化合物

【化15】



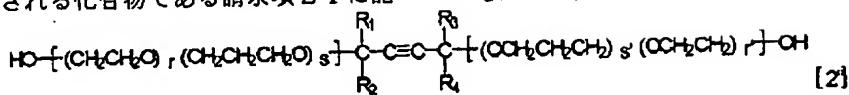
子、水酸基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又は下記一般式[3']で示される基を示す。

【化16】



但し、 $r$ 、 $s$ 、 $r'$ 及び $s'$ が同時に0の場合を除く。)と含窒素アルカリ性化合物とを含んでなる半導体基板洗浄剤。

【請求項22】一般式[2']で示される化合物が下記一般式[2'']で示される化合物である請求項21に記載の洗浄剤。



(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、r、r'、s及びs'は前記と同じ。)

【請求項23】一般式[2'']に於いて、R<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>がメチル基であって、R<sub>2</sub>及びR<sub>4</sub>がイソブチル基である請求項22に記載の洗浄剤。

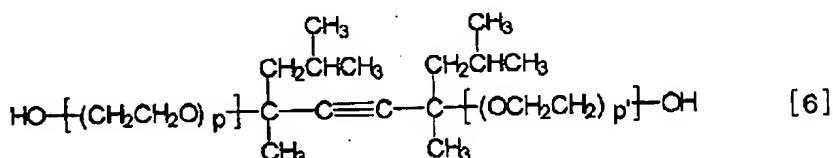
【請求項24】一般式[2'']に於いて、r、r'、s及びs'の総数が1～20である請求項22又は23に記載の洗浄剤。

【化17】

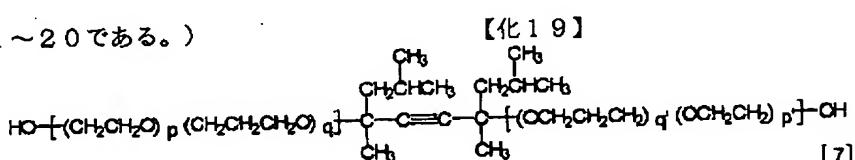
【請求項25】一般式[2'']に於いて、r、r'、s及びs'の総数が1～18である請求項22又は23に記載の洗浄剤。

【請求項26】一般式[2'']で示される化合物が下記一般式[6]、[7]又は[8]で示される化合物から選ばれるものである請求項22に記載の洗浄剤。

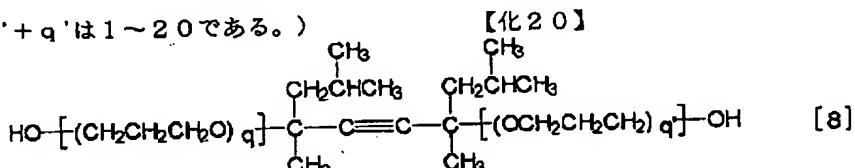
【化18】



(式中、p+p'は1～20である。)



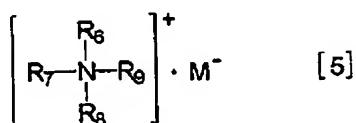
(式中、p+q+p'+q'は1～20である。)



(式中、q+q'は1～20である。)

【請求項27】含窒素アルカリ性化合物がアンモニア、一級アミン、二級アミン、三級アミン又は下記一般式[5]で示される四級アンモニウムから選ばれたものである請求項21～26の何れかに記載の洗浄剤。

【化21】



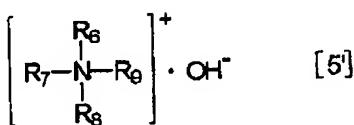
(式中、R<sub>6</sub>～R<sub>9</sub>は夫々独立して水酸基を有していてよい炭化水素残基を示し、M<sup>-</sup>はアニオンを示す。)

【請求項28】含窒素アルカリ性化合物が一般式[5]で示される四級アンモニウムである請求項21～26の何れかに記載の洗浄剤。

【請求項29】一般式[5]で示される四級アンモニウムが下記一般式[5']で示されるものである請求項28に記載の洗浄剤。

【化22】

【化19】



(式中、R<sub>6</sub>～R<sub>9</sub>は夫々独立して炭素数1～6の低級アルキル基又は炭素数1～6のヒドロキシ低級アルキル基を示す。)

【請求項30】一般式[5]又は[5']に於いて、R<sub>5</sub>～R<sub>6</sub>で示される炭化水素残基がアルキル基である請求項28又は29に記載の洗浄剤。

【請求項31】R<sub>5</sub>～R<sub>6</sub>で示されるアルキル基がメチル基である請求項30に記載の洗浄剤。

【請求項32】一般式[5']で示される四級アンモニウムが水酸化テトラメチルアンモニウム又は水酸化トリメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウムである請求項29に記載の洗浄剤。

【請求項33】半導体基板が、表面に銅配線が施された半導体基板である請求項21～32の何れかに記載の洗浄剤。

【請求項34】請求項21～32の何れかに記載の洗浄剤で半導体表面を処理することを特徴とする半導体基板洗浄方法。

【請求項35】半導体基板が、表面に銅配線が施された半導体基板である請求項34に記載の洗浄方法。

【請求項36】請求項34又は35に記載の方法で半導体表面を洗浄することによって得られた半導体基板。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、半導体表面、特に、表面に銅配線が施された半導体表面の洗浄剤及び洗浄方法に関する。

##### 【0002】

【従来の技術】近年、LSIの構造は、高集積化に伴い微細化が進んでおり、半導体表面に金属配線などが幾段にも重ねられた多層構造となっている。また、使用される配線も従来のアルミニウムから、より電気的抵抗の低い銅(Cu)への変更が提案されている。

【0003】表面に銅配線が多層に亘って施された多層構造を有する半導体を製造する工程には、金属Cuを酸化しながら物理的に半導体基板を研磨して平坦化するいわゆる化学的物理的研磨技術(Cu-CMP)が利用される。

【0004】一方、Cu-CMP工程後の半導体表面には、Cu配線とそれぞれのCu配線を隔離する絶縁膜(酸化ケイ素)が剥き出しの状態となっており、Cu-CMP工程後のウェーハー表面は多量の不純物金属とパーティクルにより汚染されている。不純物金属汚染はCMPによって削り取られるCuが絶縁膜上の吸着し酸化銅として残存することに起因しており、また、パーティクル汚染はCMP工程で研磨のために用いられるスラリーに由来している。

【0005】このように絶縁膜上に酸化銅が残存すると、後工程での熱処理で銅元素が絶縁膜中に拡散し、絶縁性が低下することでデバイスの特性が劣化してしまい、汚染が著しい場合は、隔離した配線同士が結線、即ち、ショートを起こしてしまったり、デバイスが破壊されてしまう。そのため、次工程に進む前に、酸化銅を除去する必要がある。また、パーティクル汚染も同様に次工程に悪影響を及ぼすため、極力除去する必要がある。

【0006】以上の理由で、上記した如き不純物やパーティクルを除去するために、Cu-CMP工程後の洗浄工程は必須である。

【0007】Cu-CMP工程後の洗浄工程に於いて、従来、半導体用の洗浄液として通常用いられている酸性の洗浄液(塩酸やフッ酸など)を用いること、絶縁膜上に付着した酸化銅のみならず、配線の金属銅をも溶解してしまい、配線の腐食や断線を引き起こすため、当該酸性洗浄液の使用は好ましくない。更に、酸性の溶液を用いると、半導体表面とパーティクルとが静電的に引き合い、パーティクルが除去できないばかりでなく逆吸着を引き起こしてしまうという問題もある。また、パーティクルの除去には半導体表面とパーティクルとが静電的に反発し合うアルカリ性の洗浄液が一般に有効であるとされているが、アルカリ源として金属イオンを含んだ水酸化ナ

トリウムや水酸化カリウム等の洗浄液を用いた場合には、これらの金属が絶縁膜(酸化ケイ素)表面に吸着し、絶縁特性を劣化させてしまう。またアルカリ性の洗浄液のうち、金属イオンを含まない無機アルカリ(アンモニア水等)の洗浄液は、銅の溶解力が強く使用できない。

【0008】一方、四級アンモニウムを含む洗浄液は、銅配線を腐食することなく、パーティクルの除去効果も高いという利点があるものの、四級アンモニウムは強アルカリ性であるため、絶縁膜に対するエッチング力が強く、CMP工程で平坦化した表面を荒らしてしまうという欠点を有している。このような欠点を解消するために四級アンモニウムに過酸化水素を添加することにより、エッチング速度を遅くすることが可能であることが知られている。しかしながら、この場合、過酸化水素の酸化力により、銅配線の表面が酸化し、導電性が悪くなってしまうという問題が生じる。

【0009】この様に、銅配線を施した半導体基板を、銅配線の腐食や酸化を起こさず、かつ、表面荒れを起こすことなく、表面の不純物を除去できる洗浄液は、これまで存在しなかった。

##### 【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記した如き状況に鑑みなされたもので、半導体表面、特に、表面に銅配線が施された半導体表面を、銅配線の腐食や酸化を起こさず、且つ表面荒れを起こすことなく、当該表面の不純物を有効に除去し得る洗浄剤及び洗浄方法を提供するものである。

##### 【0011】

【課題を解決するための手段】本発明は、以下の構成よりなる。

【0012】(1) ノニオン性界面活性剤を含んでなる、表面に銅配線が施された半導体表面用洗浄剤。

【0013】(2) 表面に銅配線が施された半導体表面を、ノニオン性界面活性剤を含んでなる洗浄剤で処理することを特徴とする、表面に銅配線が施された半導体表面の洗浄方法。

【0014】(3) 表面に銅配線が施された半導体表面をノニオン性界面活性剤を含んでなる洗浄剤で処理することによって得られた、表面に銅配線が施された半導体。

【0015】本発明者等は上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、ノニオン性界面活性剤を含有する洗浄剤を用いて、銅配線が施された半導体表面を洗浄することにより、絶縁膜のエッチング速度をコントロールでき、銅配線の腐食や酸化を起こさず、且つ表面荒れを起こすことなく、絶縁膜や銅配線上に吸着している酸化銅やパーティクルのような不純物を有効に除去し得ること、更にこのような効果はノニオン性界面活性剤として、その分子中に

【0016】

【化23】



【0017】で示されるアセチレン基を有するものが特に好ましいこと並びにこのような界面活性剤と、例えばアンモニア、一級乃至三級アミン又は四級アンモニウム等の含窒素アルカリ性化合物、なかでも特に四級アンモニウムとを併用することにより、その効果がより一層助長されることを見出し、これら一連の発見に基づいて本発明を完成させるに至った。

【0018】本発明に於けるノニオン性界面活性剤としては、従来より知られているものが何れも用いられるが、その分子中に

【0019】

【化24】



【0020】で示される基（アセチレン基）を有するものが好ましく、特に分子中に

【0021】

【化25】

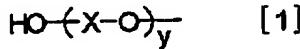


【0022】で示される基（アセチレン基）とポリオキシアルキレン基を有するものが好ましい。

【0023】当該ポリオキシアルキレン基としては、例えば下記一般式【1】で示されるものが挙げられる。

【0024】

【化26】



【0025】（式中、Xはアルキレン基を、yは正の整数を示す）。

【0026】一般式【1】に於いて、Xで示されるアルキレン基としては、例えば直鎖状、分枝状あるいは環状の炭素数1～6の低級アルキレン基が好ましく、例えばメチレン基、エチレン基、プロピレン基、ブチレン基、メチルメチレン基、エチルエチレン基、メチルエチレン基、メチルプロピレン基、エチルプロピレン基、ベンチレン基、ヘキシレン基、シクロベンチレン基、シクロヘキシレン基等が挙げられ、なかでもエチレン基又はプロピレン基等が特に好ましい。また、yは正の整数を示し、通常1～10、好ましくは1～8であり、なかでもyが2～8のものは、気泡性が低く、物理的洗浄と併用した場合にも泡立ちが抑えられ、泡によるトラブルが発生しにくいため、特に好ましい。尚、y個のオキシアルキレン基は、すべて同一でもよいし、二種又はそれ以上からなっていてもよい。一般式【1】に於いて $-\text{(X-O)}$ で示されるオキシアルキレン基のなかでは、例えばオキシエチレン基、オキシプロピレン基等が好ましく、 $-\text{(X-O)}_y$ で示されるポリオキシアルキレン基としては、例えばオキシエチレン基のみからなるも

の、オキシプロピレン基のみからなるもの、オキシエチレン基とオキシプロピレン基の組み合わせからなるもの等が特に好ましい。尚、オキシエチレン基とオキシプロピレン基の組み合わせとからなるものである場合、両者の比率は通常オキシエチレン基が50%以上、好ましくは70%以上である。

【0027】上記した如き、分子中に、

【0028】

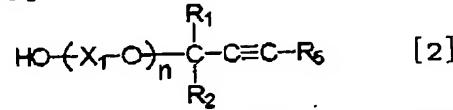
【化27】



【0029】で示される基と、前記一般式【1】で示されるポリオキシアルキレン基を有するノニオン性界面活性剤の具体例としては、例えば下記一般式【2】で示されるもの等が挙げられる。

【0030】

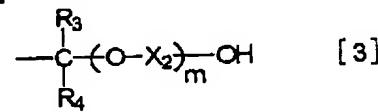
【化28】



【0031】（式中、 $\text{X}_1$ は低級アルキレン基を示し、nは正の整数を示し、 $\text{R}_1$ 及び $\text{R}_2$ は夫々独立して水素原子、水酸基、アルキル基又はヒドロキシアルキル基を示し、 $\text{R}_6$ は水素原子、水酸基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基又は下記一般式【3】で示される基を示す。）

【0032】

【化29】



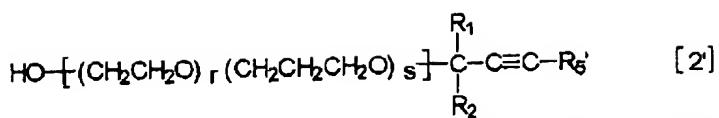
【0033】（式中、 $\text{R}_3$ 及び $\text{R}_4$ は夫々独立して水素原子、水酸基、アルキル基又はヒドロキシアルキル基を示し、 $\text{X}_2$ は低級アルキレン基を示し、mは正の整数を示す。）

【0034】上記一般式【2】及び【3】に於いて $\text{X}_1$ 及び $\text{X}_2$ で示される低級アルキレン基は、前述した如き一般式【1】に於けるXと同じである。また、m及びnも同じく前述した如き一般式【1】に於けるyと同じである。尚、一般式【2】に於ける $\text{R}_6$ が一般式【3】である場合は、mとnの合計は、通常2～20、好ましくは2～16であり、なかでも4～16のものは、気泡性が低く、物理的洗浄と併用した場合にも泡立ちが抑えられ、泡によるトラブルが発生しにくいため、特に好ましい。

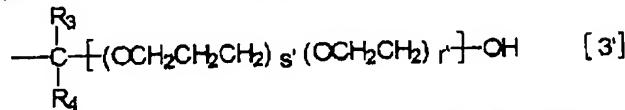
【0035】上記した如き一般式【2】で示されるノニオン性界面活性剤のなかでも、 $\text{X}_1$ 及び $\text{X}_2$ がエチレン基又は/及びプロピレン基であるものが好ましい。これら好ましいものとしては、例えば下記一般式【2']で示されるものが挙げられる。

【0036】

【化30】

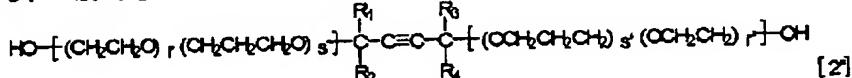


【0037】(式中、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は前記と同じであり、r及びsは夫々独立して0又は正の整数を示し、R<sub>5</sub>は水素原子、水酸基、アルキル基、ヒドロキシアルキル基



【0039】(式中、R<sub>3</sub>及びR<sub>4</sub>は前記と同じであり、r'及びs'は夫々独立して0又は正の整数を示す。)但し、r、s、r'及びs'が同時に0の場合を除く。)

【0040】なかでも、一般式[2']においてR<sub>5</sub>で

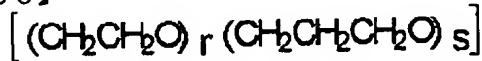


【0042】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>、r、r'、s及びs'は前記と同じ。)

【0043】尚、上記一般式[2']及び[2'']において、

【0044】

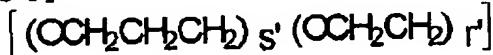
【化33】



【0045】は、r個のオキシエチレン基のブロックとs個のオキシプロピレン基のブロックからなるもの(いわゆるブロック共重合体)及びオキシエチレン基とオキシプロピレン基とが順不同に結合し、前者の総数がr個で後者の総数がs個であるもの(いわゆるランダム共重合体)を意味する。また、上記一般式[3']及び[2'']における

【0046】

【化34】

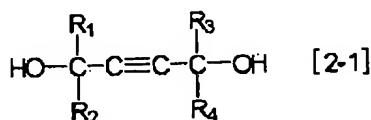


【0047】も同様である。

【0048】本発明に係るノニオン性界面活性剤は自体公知の方法により容易に調製し得る。即ち、例えば、一般式[2]に於いてR<sub>5</sub>で示される基が一般式[3]である化合物を調製するには、例えば米国特許第3291607号に記載の方法に従い、下記一般式[2-1]で示されるグリコール化合物と、

【0049】

【化35】



【0050】(式中、R<sub>1</sub>～R<sub>4</sub>は前記と同じ。)下記一般式[2-2]又は/及び[3-1]に対応するアルキ

又は下記一般式[3']で示される基を示す。

【0038】

【化31】

示される基が一般式[3']であるもの、即ち、下記一般式[2'']で示されるものが特に好ましい。

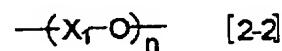
【0041】

【化32】

ンオキサイドとを反応させればよい。

【0051】

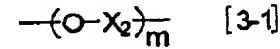
【化36】



【0052】及び

【0053】

【化37】



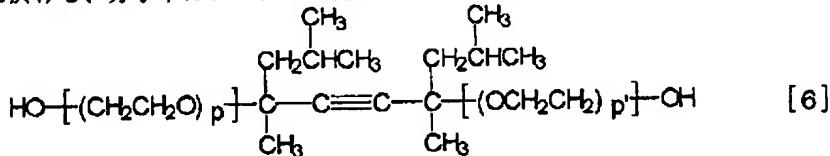
【0054】(式中、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>、n及びmは前記と同じ。)

【0055】上記式[2]、[3]、[2']、[3']及び[2'']において、R<sub>1</sub>～R<sub>5</sub>及びR<sub>5</sub>で示されるアルキル基としては、飽和でも不飽和でもよく、直鎖状、分枝状或いは環状の炭素数1～10、好ましくは1～6、更に好ましくは1～3である。具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基、n-ベンチル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-ノニル基、n-デカニル基等の飽和直鎖アルキル基、例えばiso-プロピル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、iso-ベンチル基、sec-ベンチル基、tert-ベンチル基、ネオベンチル基、iso-ヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基等の飽和分枝アルキル基、例えばシクロペンチル基、シクロヘキシル基等の環状アルキル基、例えばビニル基、n-プロペニル基、n-ブテニル基等の不飽和直鎖アルキル基、例えばiso-プロペニル基、iso-ブテニル基、sec-ブテニル基、tert-ブテニル基等の不飽和分枝アルキル基が挙げられる。ヒドロキシアルキル基としては、これらアルキル基の任意の水素原子のうち1又はそれ以上、好ましくは1～3、より好ましくはその末端の水素原子のみが水酸基で置換されたもの等が挙げられる。

【0056】尚、r、s、r'及びs'の合計は、通常1

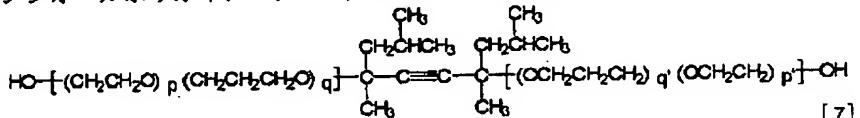
～20、好ましくは1～16であり、特に4～16のものは、気泡性が低く、物理的洗浄と併用した場合にも泡立ちが抑えられ、泡によるトラブルが発生しにくいため、特に好ましい。なかでも、s及びs'が夫々独立して0～2であって、r及びr'が夫々独立して4～6であるものがより好ましい。

【0057】本発明に於ける、分子中にアセチレン基を



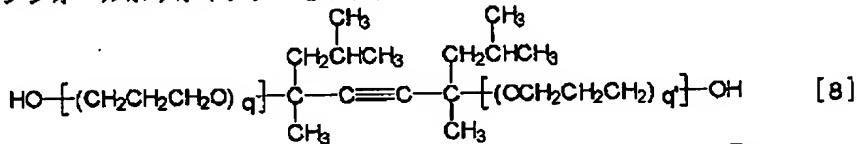
【0059】〔式中、pとp'の総数(p+p')は、通常1～20、好ましくは1～16、より好ましくは4～16である。〕、

【0060】例えば下記一般式〔7〕で示されるジイソブチルジメチルブチジオールポリオキシエチレン/ポ



【0062】〔式中、p、q、p'及びq'の総数(p+q+p'+q')は、通常1～20、好ましくは1～16、より好ましくは4～16である。〕、

【0063】例えば下記一般式〔8〕で示されるジイソブチルジメチルブチジオールポリオキシプロピレン



【0065】〔式中、qとq'の総数(q+q')は、通常1～20、好ましくは1～16、より好ましくは4～16である。〕等が挙げられる。

【0066】本発明に於いて用いられるノニオン性界面活性剤は、前述した如き方法によって調製されたものでも市販品でも、いずれでもよい。上記した如きノニオン性界面活性剤は、単独で使用しても、また、2種以上適宜組み合わせて用いてよい。

【0067】ノニオン性界面活性剤の使用量は、臨界ミセル濃度以上であればよく、それより薄ければエッティングの速度が速くなり、効果が薄れる。具体的な使用量としては、界面活性剤の種類により異なるため一概には言えないが、例えば通常1ppm以上であり、特に上限はない。但し、経済性等を考慮すると、1～10000ppmが好ましく、より好ましくは10～1000ppmである。

【0068】本発明に於けるアンモニア、一級乃至三級アミンとしては、例えば下記一般式〔4〕で示されるもの等が挙げられる。

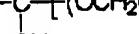
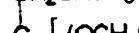
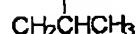
【0069】

【化41】

有するノニオン性界面活性剤の具体例としては、例えば下記一般式〔6〕で示されるジイソブチルジメチルブチジオールポリオキシエチレンリコールエーテル(1,4-diisobutyl-1,4-dimethylbut-2-yn diol polyoxyethylene glycol ether)

【0058】

【化38】

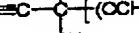
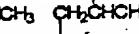


【6】

リオキシプロピレンリコールエーテル(1,4-diisobutyl-1,4-dimethylbut-2-yn diol polyoxyethylene-polyoxypropylene glycol ether)

【0061】

【化39】

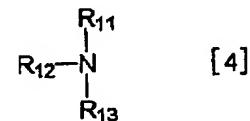


【7】

リコールエーテル(1,4-diisobutyl-1,4-dimethylbut-2-yn diol polyoxypropylene glycol ether)

【0064】

【化40】



【0070】(式中、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>及びR<sub>13</sub>は、夫々独立して水素原子、低級アルキル基、又はヒドロキシ低級アルキル基を示す。)

【0071】一般式〔4〕に於いてR<sub>11</sub>～R<sub>13</sub>で示される低級アルキル基としては、例えば直鎖状、分枝状あるいは環状の炭素数1～6のものが挙げられ、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-ブロピル基、iso-ブロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、iso-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、iso-ヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基等が挙げられる。一般式〔4〕に於いてR<sub>11</sub>～R<sub>13</sub>で示されるヒドロキシ低級アルキル基としては、上記した如き低級アルキル基の任意の水素原子のうち1又はそれ以上、好ましくはその末端の水素原子が水酸基で置換されたもの

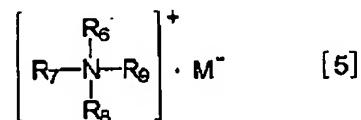
が挙げられ、具体的には、例えばヒドロキシメチル基、ヒドロキシエチル基、3-ヒドロキシ- $\alpha$ -プロピル基、4-ヒドロキシ- $\alpha$ -ブチル基、1-メチル-2-ヒドロキシエチル基、2-メチル-3-ヒドロキシプロピル基、1,1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル基等が挙げられる。

【0072】一般式 [4] で示される化合物の具体例としては例えばアンモニア、例えばメチルアミン、エチルアミン、*n*-プロピルアミン、*n*-ブチルアミン等の一級アミン、例えばジメチルアミン、ジエチルアミン、メチルエチルアミン、ジ-*n*-プロピルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の二級アミン、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン、トリ-*n*-プロピルアミン、トリ-*n*-ブチルアミン等の三級アミン、例えばモノエタノールアミン等の一級ヒドロキシアミン、例えばジエタノールアミン等の二級ヒドロキシアミン、例えばトリエタノールアミン等の三級ヒドロキシアミン等が挙げられる。

【0073】本発明に於ける四級アンモニウムとしては、例えば下記一般式〔5〕で示されるもの等が挙げられる。

(00741)

### 【化42】



【0075】(式中、 $R_6 \sim R_9$ は夫々独立して水酸基を有していてもよい炭化水素残基を示し、 $M^-$ はアニオンを示す。)

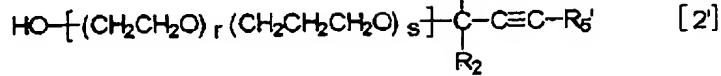
【0076】一般式 [5] に於いて  $R_6 \sim R_9$  で示される水酸基を有していてもよい炭化水素残基の炭化水素残基としては、脂肪族、芳香族、芳香脂肪族、或いは脂環族の何れでもよく、また、脂肪族及び芳香脂肪族に於ける脂肪族としては、飽和でも不飽和でも、また、直鎖状でも分枝状でもよい。これらのうちの代表的なものとしては、例えば直鎖状、分枝状、或いは環状の飽和又は不飽和のアルキル基、アラルキル基、アリール基等が挙げられる。アルキル基としては、通常炭素数が 1 ~ 6 の低級アルキル基、特に炭素数 1 ~ 4 の低級アルキル基が好ましく、具体的には、例えばメチル基、エチル基、n-プロピル基、iso-プロピル基、n-ブチル基、iso-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、iso-ペンチル基、sec-ペンチル基、tert-ペンチル基、ネオペンチル基、n-ヘキシル基、iso-ヘキシル基、sec-ヘキシル基、tert-ヘキシル基、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、ビニル基、n-プロペニル基、iso-プロペニル基、n-ブテニル基、iso-ブテニル基、sec-ブテニル基、tert-ブテニル基等が挙げられる。アラルキル基としては、通常炭素数 7 ~ 12 のものが挙げられ、具体的には、例えばベンジル基、フェネチル基、フェニルプロピ

ル基、フェニルブチル基、フェニルヘキシル基、メチルベンジル基、メチルフェネチル基、エチルベンジル基等が挙げられる。アリール基としては、通常炭素数6～14のものが挙げられ、具体的には、例えばフェニル基、o-トトリル基、m-トトリル基、p-トトリル基、2, 3-キシリル基、2, 4-キシリル基、2, 5-キシリル基、2, 6-キシリル基、3, 5-キシリル基、ナフチル基、アントリル基等が挙げらる。尚、上記した如きアリール基又はアラルキル基の芳香環には、例えばメチル基、エチル基等の低級アルキル基や、ハロゲン原子、二トロ基、アミノ基等を置換基として有していてもよい。水酸基を有する炭化水素残基としては、上記した炭化水素残基の水素原子が水酸基で置換されたものが挙げられる。一般式 [5] に於いて  $M^-$  で示されるアニオンとしては、例えば  $OH^-$  等が挙げられる。

ブチルアンモニウム、水酸化ジメチルエチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウム、水酸化メチルジエチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウム、水酸化ジメチルエチル-3-ヒドロキシプロピルアンモニウム、水酸化メチルジエチル-3-ヒドロキシプロピルアンモニウム、水酸化ジメチルエチル-4-ヒドロキシプロピルアンモニウム、水酸化メチルジエチル-4-ヒドロキシプロピルアンモニウム、水酸化ジメチルエチル-3-ヒドロキシプロピルアンモニウム、水酸化ジメチルジ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、水酸化ジメチルジ(3-ヒドロキシプロピル)アンモニウム、水酸化ジメチルジ(3-ヒドロキシプロピル)アンモニウム、水酸化ジメチルジ(4-ヒドロキシプロピル)アンモニウム、水酸化ジエチルジ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、水酸化ジエチルジ(3-ヒドロキシプロピル)アンモニウム、水酸化ジエチルジ(3-ヒドロキシプロピル)アンモニウム、水酸化ジエチルジ(4-ヒドロキシプロピル)アンモニウム、水酸化メチルエチルジ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、水酸化メチルエチルジ(3-ヒドロキシプロピル)アンモニウム、水酸化メチルエチルジ(3-ヒドロキシプロピル)アンモニウム、水酸化メチルエチルジ(4-ヒドロキシプロピル)アンモニウム、水酸化メチルトリ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、水酸化エチルトリ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、水酸化エチルトリ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、水酸化プロピルトリ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、水酸化ブチルトリ(2-ヒドロキシエチル)アンモニウム、水酸化メチルトリ(3-ヒドロキシプロピル)アンモニウム、水酸化エチルトリ(3-ヒドロキシプロピル)アンモニウム、水酸化メチルトリ(4-ヒドロキシプロピル)アンモニウム、水酸化エチルトリ(4-ヒドロキシプロピル)アンモニウム、水酸化メチルトリ(3-ヒドロキシプロピル)アンモニウム、水酸化エチルトリ(3-ヒドロキシプロピル)アンモニウム。これらの中でも、水酸化テトラメチルアンモニウム(TMAH)、水酸化トリメチル-2-ヒドロキシエチルアンモニウム(コリン)等が特に好ましい。

【0078】上記一般式【4】で示される化合物又は一般式【5】で示される四級アンモニウムは、単独で使用しても、また、2種以上適宜組み合わせて用いてよい。

【0079】本発明に於いて用いられる一般式【4】で示される化合物又は一般式【5】で示される四級アンモニウムの使用量は、種類により異なるため一概には言え



【0089】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>6'</sub>、r及びsは前記と同じ。)、主要成分としてなる半導体用洗浄剤。

【0090】(3) 本発明の洗浄剤の更に好ましい態様としては、例えば以下の如きである。

(a')一般式【5']で示される四級アンモニウムと

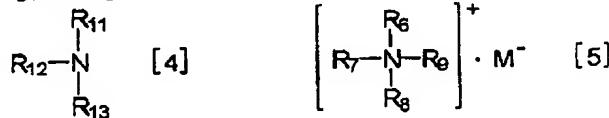
ないが、あまり低濃度ではエッティングの速度が遅くなり、効果が薄れるので、例えば通常0.003% (w/v) 以上である。また、特に上限はないが、経済性等を考慮すると、0.003~10% (w/v) が好ましく、より好ましくは0.01~6% (w/v) 、更に好ましくは0.05~1% (w/v) である。

【0080】(1) 本発明の洗浄剤の好ましい態様としては、例えば以下のものが挙げられる。

(a)含窒素アルカリ性化合物として、一般式【4】で示されるアンモニア、一級乃至三級アミン又は一般式【5】で示される四級アンモニウムと

【0081】

【化43】

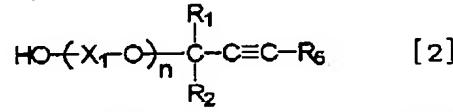


【0082】(式中、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>、R<sub>11</sub>、R<sub>12</sub>、R<sub>13</sub>及びM<sup>-</sup>は前記と同じ。)、

(b)一般式【2】で示されるノニオン性界面活性剤とを

【0083】

【化44】



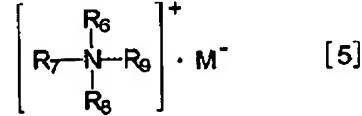
【0084】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>5</sub>、X<sub>1</sub>及びnは前記と同じ。)、主要成分としてなる半導体用洗浄剤。

【0085】(2) 本発明の洗浄剤のより好ましい態様としては、例えば以下の如きである。

(a')一般式【5】で示される四級アンモニウムと

【0086】

【化45】

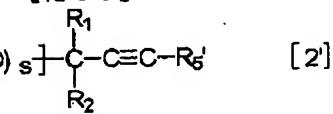


【0087】(式中、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>、R<sub>9</sub>及びM<sup>-</sup>は前記と同じ。)、

(b')一般式【2']で示されるノニオン性界面活性剤とを

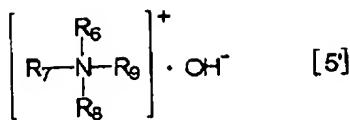
【0088】

【化46】

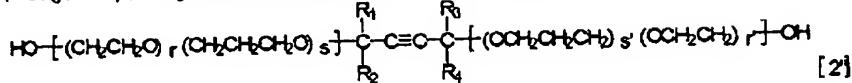


【0091】

【化47】



【0092】(式中、R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>、R<sub>8</sub>及びR<sub>9</sub>は前記と同



【0094】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、r、s、r'及びs'は前記と同じ。)、主要成分としてなる半導体用洗浄剤。

【0095】尚、上記態様に於いて、一般式[2']'に於けるR<sub>1</sub>及びR<sub>3</sub>がメチル基、R<sub>2</sub>及びR<sub>4</sub>がイソブチル基であって、一般式[5']'に於けるR<sub>6</sub>～R<sub>9</sub>の全てがメチル基であるか、或いはそのうち3つがメチル基であって、残りの1つが2-ヒドロキシエチル基である場合が特に好ましい。

【0096】本発明の洗浄剤は、半導体のみならず、プリント基板やLCD基板等の洗浄剤としても使用し得るが、特に上記した如き態様は、表面に銅配線が施された半導体表面の洗浄に有用である。

【0097】本発明の洗浄剤は、通常水溶液の状態であり、上記した如きノニオン性界面活性剤、或いはノニオン性界面活性剤と含窒素アルカリ性化合物とを、水に添加溶解させることにより調製される。

【0098】このようにして調製した本発明の洗浄剤は、使用前に濾過処理等を行うのが好ましい。また、ここで用いられる水は、蒸留、イオン交換処理等により精製されたものであればよいが、この分野で用いられるいわゆる超純水がより好ましい。

【0099】本発明の洗浄剤は、アルカリ性が好ましく、通常pH9以上、好ましくはpH9～12、より好ましくはpH9.5～10.5である。このようなpH範囲とすることで、層間絶縁膜であるSiO<sub>2</sub>をエッチングする恐れがより少くなり、更には半導体表面とパーティクルとの電気的な反発が大きくなるので、パーティクル及びCuの洗浄効果が向上する。

【0100】本発明の洗浄剤を上記した如きpH範囲とするためには、要すれば、通常この分野で用いられるpH調整剤、例えばクエン酸、シュウ酸、フタル酸、酒石酸等のカルボン酸類、これらの誘導体、又はこれらの塩、リン酸、リン酸誘導体又は塩等を用いてもよい。

【0101】また、本発明の洗浄剤は、上記した如きpH範囲内に於いて緩衝能を有するものが特に好ましい。本発明の洗浄剤に緩衝能を付与するには、上記した如きpH調製剤のうち、それ自体が上記した如きpH範囲内で緩衝能を有するものを単独又は2種以上組み合わせても、或いはこれ以外のpH調整剤と組み合わせて用いてもよく、また、それ自体は緩衝能を有さないが、2種以上組み合わせて使用することにより本発明の洗浄剤に緩

じ。)、

(b')一般式[2']'で示されるノニオン性界面活性剤とを

【0093】

【化48】

衡能を付与し得るもの、或いは含窒素アルカリ性化合物と組み合わせて使用することにより本発明の洗浄剤に緩衝能を付与し得るもの用いてもよい。尚、上記した如き含窒素アルカリ性化合物のみで、本発明の洗浄剤に緩衝能を付与し得る場合は、特にpH調整剤を用いなくてもよいことは言うまでもない。

【0102】これらpH調整剤の使用量としては、使用するpH調整剤の種類により異なるため一概には言えないが、本発明の洗浄剤に添加させた際に、当該洗浄剤が上記した如きpH範囲内となるような量であればよく、例えば洗浄剤全量の通常0.0001～10% (w/v)、好ましくは0.001～1% (w/v)である。

【0103】また、本発明の洗浄剤中には、銅配線を溶解する能力を有さないキレート剤を添加してもよい。このようなキレート剤を添加することにより、液中に分散した酸化銅を可溶化し、再吸着を抑えることができ、また、CMP工程でのスラリー由来の不純物であるFeやAlなどを表面から除去することもできる。このような銅配線を溶解する能力を有さないキレート剤としては、例えばエチレンジアミン四酢酸(EDTA)、trans-1,2-ジアミノシクロヘキサン-N,N,N',N'-四酢酸(CyDTA)、ニトリロ三酢酸(NTA)等のカルボン酸類、例えばエチレンジアミンテトラキス(メチレンホスホン酸)(EDTPO)等のホスホン酸類が挙げられる。これらキレート剤の使用量としては、使用するキレート剤の種類により異なるため一概には言えないが、本発明の洗浄剤に添加させた際に、当該洗浄剤が上記した如き効果を奏し得るような量であればよく、例えば洗浄剤全量の通常0.0001～1% (w/v)、好ましくは0.001～0.1% (w/v)である。

【0104】更に、本発明の洗浄剤中には、上記した如きノニオン性界面活性剤と含窒素アルカリ性化合物との分離を抑える目的で、少量、例えば通常0.01～5% (w/v)、好ましくは0.1～1% (w/v)の有機溶剤を添加してもよい。有機溶剤としては、例えばメタノール、エタノール、イソプロピルアルコール、アセトン等が挙げられる。

【0105】本発明の洗浄剤中には、上記した如きノニオン性界面活性剤、含窒素アルカリ性化合物、pH調整剤、キレート剤及び有機溶媒以外に、通常この分野で用いられる試薬類を使用することができる。このような試薬類は、例えば配線のCuを保護し、Cuの腐食を防止する目的で用いられる、例えばヒドラジン又はその誘導体、

アスコルビン酸、蟻酸、ホルマリン等の還元剤、例えばベンゾトリアゾール又はその誘導体、チオ尿素類等の金属腐食防止剤等、半導体表面に対する洗浄剤の濡れ性を改善し、洗浄効果を向上させる目的で用いられる、ノニオン性界面活性剤以外の界面活性剤（例えばドデシルベンゼンスルホン酸等のアニオン系界面活性剤、アルキルトリメチルアンモニウム等のカチオン系界面活性剤、カルボキシベタイン等の両性界面活性剤等）等である。

【0106】これら試薬類は、通常この分野で使用される濃度範囲で用いればよい。例えば還元剤の使用量は、金属Cuの酸化を防止し得る量であればよく、通常0.01～5重量%、好ましくは0.05～1重量%である。また、金属腐食防止剤の使用量は、金属Cuと弱い結合を形成し、Cuに対する洗浄剤の溶解力を抑制し得る量であればよく、通常0.01～5重量%、好ましくは0.05～1重量%であり、ノニオン性界面活性剤以外の界面活性剤の使用量は、洗浄剤の表面張力を低下させ得る量であればよく、通常0.0001～1重量%、好ましくは0.001～0.1重量%である。

【0107】本発明の洗浄方法は、表面にCu配線が施された半導体表面を、上記した如き本発明の洗浄剤で処理すればよい。

【0108】表面にCu配線が施された半導体表面を、本発明の洗浄剤で処理する方法としては、通常この分野で行われる自体公知の半導体表面を洗浄する方法であればよく、具体的には、単に半導体を洗浄剤中に浸漬するディップ処理、半導体に洗浄剤をシャワー状に振りかける枚葉処理等の方法が挙げられる。

【0109】更に、本発明に於いては、洗浄時に物理的洗浄を併用することにより、より効果的にCuOを除去することができる。併用の具体的方法としては、表面にCu配線が施された半導体表面を、本発明の洗浄剤の存在下、物理的洗浄工程に付すこと等が挙げられる。

【0110】上記方法に於いて、本発明の洗浄剤を存在させる方法としては、具体的には、上記した如きディップ処理、枚葉処理等により本発明の洗浄剤を存在させた状態として物理的洗浄工程に付す方法等が挙げられる。また、物理的洗浄（工程）としては、例えば高回転のポリビニルアルコール製ブラシ等を用いて半導体表面を洗浄するブラシスクラブ洗浄、高周波を用いるメガソニック洗浄等が挙げられる。

【0111】物理的洗浄を併用する場合のより具体的な手法としては、例えば半導体を本発明の洗浄剤中に浸漬した後、当該洗浄液中から取り出して半導体表面に当該洗浄剤を存在させた状態とした後に物理的洗浄を行う方法、半導体を本発明の洗浄剤中に浸漬させたまま物理的洗浄を行う方法、半導体表面に本発明の洗浄剤を振りかけて半導体表面に当該洗浄剤を存在させた状態とした後に物理的洗浄を行う方法、或いは半導体表面に本発明の洗浄剤を振りかけながら物理的洗浄を行う方法等が挙げ

られる。

【0112】ノニオン性界面活性剤を含む本発明の洗浄剤を用いた場合、銅配線を保護して洗浄液中に浮遊するスラリー由来のパーティクルや僅かにエッティングされた絶縁膜の滓等を寄せ付けないという効果が奏せられる。特に、四級アンモニウムとノニオン性界面活性剤とを含む本発明の洗浄剤を用いた場合には、四級アンモニウムによる絶縁膜のエッティングを低減することができ、銅配線を腐食することなくパーティクルを除去する効果が高い四級アンモニウムの利点を生かすことができ、そのため、絶縁膜のエッティングは最小限に抑えられ、表面荒れを起こすことがない。しかも、剥離した酸化銅の再吸着も有效地に阻止される。

【0113】また、カチオン性、アニオン性または両性等のイオン性界面活性剤では、電気的に半導体表面と結合して洗浄を妨げたり、本来アルカリ性で半導体表面と電気的な反発をするスラリー由来のパーティクルの表面電荷を変化させ、パーティクルの再吸着を引き起こす場合がある。

【0114】以上のように、ノニオン性界面活性剤、特に分子中にアセチレン基を有するノニオン性界面活性剤、更にはこれと例えばアンモニア、一級乃至三級アミン又は四級アンモニウム等の含窒素アルカリ性化合物、なかでも特に四級アンモニウムの両者を含有する洗浄液で、銅配線を施した半導体表面を洗浄すれば、銅配線の腐蝕や酸化を起こさず、且つ表面荒れを起こすことなく、表面に吸着している不純物を除去でき、表面の清浄度を向上することができるという効果が特に顕著に奏せられる。

【0115】上記した如く、本発明の洗浄剤は、表面に銅配線が施された半導体表面の洗浄に極めて有用であるが、銅配線が施されたものに限らず、例えばアルミニウム配線やタンクステン・プラグ等の銅以外の配線が表面に施された半導体表面の洗浄に於いても使用可能である。更にまた、本発明の洗浄剤は、半導体表面のみならず、プリント基板、LCD基板等の表面の洗浄にも使用し得る。

【0116】以下に実施例及び比較例を挙げるが、本発明はこれらにより何等限定されるものではない。

【0117】尚、以下実施例で用いたノニオン性界面活性剤は、米国特許第3291607号に記載の方法に従い、対応するグリコール化合物とアルキレンオキサイドとの反応により合成できる。

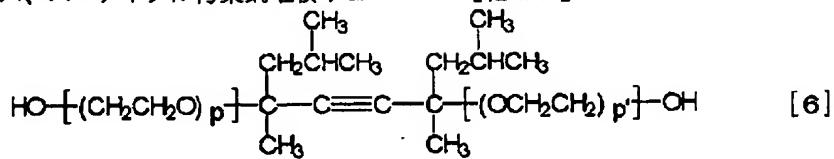
【0118】また、本実施例及び比較例に於いて使用した熱酸化膜ウェーハ及び金属汚染ウェーハ、銅堆積ウェーハ、パーティクル汚染熱酸化膜ウェーハ及びパーティクル汚染銅堆積ウェーハは夫々以下の方法により調製したものを使用し、また、熱酸化膜ウェーハの酸化膜の膜厚、銅堆積ウェーハ表面の銅の膜厚、金属汚染ウェーハ表面に吸着残存している銅原子の吸着量（残存銅濃度）

及びパーティクル数は夫々以下の方法により測定した。  
 【0119】〔熱酸化膜ウェーハ〕4インチシリコンウェーハを、1%フッ酸水溶液で処理し、表面の自然酸化膜を除去した後、800°Cで熱処理をし、ウェーハ表面に熱酸化膜（酸化ケイ素、絶縁膜）を形成したものを熱酸化膜ウェーハとした。尚、下記に示す方法により、当該熱酸化膜ウェーハの酸化膜の膜厚は、500Åであることを確認した。

【0120】〔金属汚染ウェーハ〕熱酸化膜ウェーハを、1 ppmとなるように銅イオンを添加した硝酸水溶液に1分間浸漬し、超純水により10分間流水洗浄した後、スピンドル乾燥したものを金属汚染ウェーハとした。尚、下記に示す方法により、当該金属汚染ウェーハには、銅原子が  $3 \times 10^{14}$  原子/cm<sup>2</sup> 吸着残存していることを確認した。

【0121】〔銅堆積ウェーハ〕熱酸化膜ウェーハ表面にスパッタリング法により金属銅を堆積させたものを銅堆積ウェーハとした。尚、下記に示す方法により当該銅堆積ウェーハ表面の銅の膜厚は、1000Åであることを確認した。

【0122】〔パーティクル汚染熱酸化膜ウェーハ及びパーティクル汚染銅堆積ウェーハ〕熱酸化膜ウェーハ又は銅堆積ウェーハを、夫々平均粒径0.2μmの3%アルミニナスラリー水溶液に1分間浸漬し、超純水により10分間流水洗浄した後、スピンドル乾燥したものを夫々パーティクル汚染熱酸化膜ウェーハ又はパーティクル汚染銅堆積ウェーハとした。尚、下記に示す方法により、当該パーティクル汚染熱酸化膜ウェーハには、パーティクルが約850個/4インチウェーハ、パーティクル汚染銅堆積ウェーハには、パーティクルが約90個/4インチウェーハであることを確認した。



【0130】（以下、界面活性剤10と、略記する。）を0.03%溶解した洗浄剤（pH 12以上）に、上記方法で作製した熱酸化膜ウェーハを60°C、10分間浸漬した。その後、ウェーハを引き上げ、超純水で10分間リシスし、スピンドル乾燥させた後、酸化膜の腐食の有無を確認するため、熱酸化膜ウェーハの酸化膜厚を測定した。結果を表1に併せて示す。

	添加剤 (添加量%)	pH	酸化膜厚 (Å)
実施例1	TMAH (1%) 界面活性剤10 (0.03%)	12以上	480
比較例1	TMAH (1%)	12以上	220

【0133】表1から明らかなように、本発明の洗浄剤（実施例1）は、熱酸化膜ウェーハの酸化膜厚に殆ど変

化を与えないこと、即ち、半導体表面の絶縁膜に悪影響を与えないことが判る。これに対し、四級アンモニウム

【0123】〔酸化膜の膜厚測定法〕膜厚計（エリプソメータ）により測定した。

【0124】〔銅の膜厚測定法〕ウェーハを半分に割り、断面を電子顕微鏡により観察し、銅の膜厚を測定した。

【0125】〔銅原子吸着量（残存銅濃度）測定法〕ウェーハ表面に吸着残存した銅を、フッ酸-硝酸水溶液で溶解回収した後、該回収液中の銅濃度を、原子吸光法（黒鉛炉原子吸光分光分析装置）により測定した。得られた測定値に基づいて銅原子の吸着量（残存銅濃度）を求めた。

【0126】〔パーティクル数測定法〕ウェーハ表面に吸着残存しているパーティクルを表面異物検査装置（パーティクルカウンター）により測定した。

【0127】尚、本実施例及び比較例に於いては、特に断りのない限り濃度を表す%、ppm、ppbは全て重量比を示す。また、使用する水は全て超純水であり、銅が0.01 ppb以下であることを確認してから使用した。

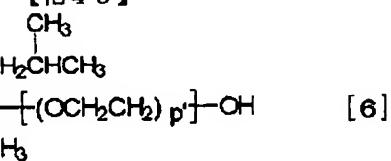
【0128】

【実施例】実施例1

超純水中にテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）を1%と、ノニオン性界面活性剤である下記一般式[6]で示され、オキシエチレン基の平均モル数[p+p']が10であるジイソブチルジメチルブチジオールポリオキシエチレングリコールエーテル

【0129】

【化49】



【0131】比較例1

超純水中にTMAHのみを1%溶解した洗浄剤（pH 12以上）を用いた以外は、実施例1と同様の方法で熱酸化膜ウェーハを処理した後、熱酸化膜ウェーハの酸化膜厚を測定した。結果を表1に示す。

【0132】

【表1】

のみを含む従来の洗浄剤（比較例1）は、酸化膜を著しく溶解或いはエッティングしていることが判る。

#### 【0134】実施例2

超純水中にノニオン性界面活性剤である上記一般式 [6] に於いてオキシエチレン基の平均モル数 [ $p + p'$ ] が12であるジイソブチルジメチルブチニオールポリオキシエチレングリコールエーテル（以下、界面活性剤12と、略記する。）を0.001%溶解した洗浄剤（pH7：中性溶液）に、上記方法で作製した金属汚染ウェーハを60°C、10分間浸漬した。その後、ウェーハを引き上げ、超純水で10分間リシスし、スピンドル乾燥させた後、不純物（銅）除去能力を評価するため、金属汚染ウェーハ表面の銅原子吸着量（残存銅濃度）を測定した。結果を表2に示す。

#### 【0135】比較例2

超純水中にアニオン性界面活性剤であるドデシルスルホン酸ナトリウムを0.001%溶解した洗浄剤（pH7：中性溶液）を用いた以外は、実施例2と同様の方法で金属汚染ウェーハを処理した後、不純物（銅）除去能力を評価するため、金属汚染ウェーハ表面の銅原子吸着量（残存銅濃度）を測定した。結果を表2に併せて示す。

#### 【0136】実施例3

超純水中にコリンを0.4%と、ノニオン性界面活性剤である上記一般式 [6] に於いてオキシエチレン基の平均モル数 [ $p + p'$ ] が6であるジイソブチルジメチルブチニオールポリオキシエチレングリコールエーテル（以下、界面活性剤6と、略記する。）を0.001%溶解した洗浄剤（pH12以上）を用いた以外は、実施例2と同様の方法で金属汚染ウェーハを処理した後、不純物（銅）除去能力を評価するため、金属汚染ウェーハ表面

の銅原子吸着量（残存銅濃度）を測定した。結果を表2に併せて示す。

#### 【0137】比較例3

超純水中にコリンを0.4%と、アニオン性界面活性剤であるドデシルベンゼンスルホン酸（ライオン社製）を0.001%溶解した洗浄剤（pH12以上）を用いた以外は、実施例2と同様の方法で金属汚染ウェーハを処理した後、金属汚染ウェーハ表面の銅原子吸着量（残存銅濃度）を測定した。結果を表2に併せて示す。

#### 【0138】実施例4

超純水中にTMAHを0.03%と、ノニオン性界面活性剤である上記一般式 [6] に於いてオキシエチレン基の平均モル数 [ $p + p'$ ] が8であるジイソブチルジメチルブチニオールポリオキシエチレングリコールエーテル（以下、界面活性剤8と、略記する。）を0.001%溶解した洗浄剤（pH10.5）を、上記方法で作製した金属汚染ウェーハにシャワー状に振りかけながら、1分間、高速回転のポリビニルアルコール製ブラシでスクラブ洗浄した。その後、ウェーハを超純水で10分間リシスし、スピンドル乾燥させた後、不純物（銅）除去能力を評価するため、金属汚染ウェーハ表面の銅原子吸着量（残存銅濃度）を測定した。結果を表2に示す。

#### 【0139】比較例4

洗浄剤の代わりに超純水を用いた以外は、実施例4と同様の方法で金属汚染ウェーハを処理した後、金属汚染ウェーハ表面の銅原子吸着量（残存銅濃度）を測定した。結果を表2に併せて示す。

#### 【0140】

#### 【表2】

	添加剤 (添加量%)	pH	残存銅濃度 (原子/cm <sup>2</sup> )
実施例2	界面活性剤12 (0.001%)	7	$1 \times 10^{12}$
実施例3	コリン (0.4%)	12以上	$1 \times 10^{12}$
	界面活性剤6 (0.001%)		
実施例4	TMAH (0.03%)	10.5	$5 \times 10^9$
	界面活性剤8 (0.001%)		
比較例2	ドデシルスルホン酸ナトリウム	7	$9 \times 10^{12}$
比較例3	コリン (0.4%)	12以上	$8 \times 10^{12}$
	ドデシルベンゼンスルホン酸 (0.001%)		
比較例4	無添加	7	$2 \times 10^{13}$

【0141】表2から明らかなように、ノニオン性界面活性剤を含む本発明の洗浄剤（実施例2）は、アニオン性界面活性剤のみを含む洗浄剤（比較例2）に比較して金属汚染ウェーハ表面の残存銅濃度を著しく抑制し得、四級アンモニウムとアニオン性界面活性剤を含む洗浄剤（比較例3）と比べても残存銅濃度を抑制し得ることが

判る。また、ノニオン性界面活性剤と四級アンモニウムとを含む本発明の洗浄剤（実施例3）は、アニオン性界面活性剤のみを含む洗浄剤（比較例2）及び四級アンモニウムとアニオン性界面活性剤を含む洗浄剤（比較例3）と比較して、金属汚染ウェーハ表面の残存銅濃度を著しく抑制できることが判る。更には、化学的洗浄のみ

を行った場合（実施例3）よりも、化学的洗浄と物理的洗浄を併用（実施例4）した場合の方が、より効果的に、銅を除去し得ることが判る。

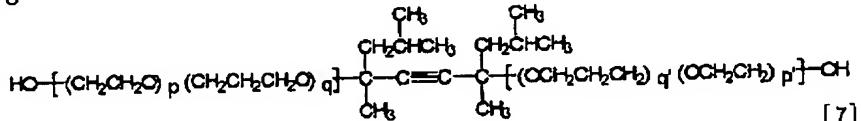
【0142】実施例5

超純水中にTMAHを3%と、ノニオン性界面活性剤である上記一般式〔6〕に於いてオキシエチレン基の平均モル数〔p+p'〕が5であるジイソブチルジメチルブチジオールポリオキシエチレンジリコールエーテル（以下、界面活性剤5と、略記する。）を0.05%溶解した洗浄剤（pH12以上）を用いた以外は、実施例5と同様

	添加剤 (添加量%)	pH	銅膜厚 (Å)
実施例6	TMAH (3%) 界面活性剤5 (0.05%)	12以上	1000
比較例5	ジエタノールアミン (3%)	10	150

【0145】表3から明らかなように、本発明の洗浄剤である、ノニオン性界面活性剤と四級アンモニウムを含む洗浄剤（実施例5）は、銅体積ウェーハ表面の銅膜厚に殆ど影響をあたえないことから、銅を溶解やエッチング等しないことが判る。これに対し、二級アミンは含むもののノニオン性界面活性剤を含まない洗浄剤（比較例5）は、銅を著しく溶解或いはエッチングしていることが判る。

【0146】実施例6



【0148】（以下、界面活性剤6-2と、略記する。）0.03%を溶解した洗浄剤（pH9）に、上記方法で作製したパーティクル汚染熱酸化膜ウェーハ及びパーティクル汚染銅堆積ウェーハを、1MHzの高周波を印可しながら、80°Cで10分間浸漬した。その後、ウェーハを引き上げ、超純水で10分間リノスし、スピン乾燥させた後、不純物（パーティクル）除去能力を評価するため、パーティクル汚染熱酸化膜ウェーハ及びパーティクル汚染銅堆積ウェーハのパーティクル数を測定した。結果を表4に示す。

【0149】比較例6

	添加剤 (添加量%)	pH	パーティクル数(個/ウェーハ)	
			パーティクル汚染熱酸化膜ウェーハ	パーティクル汚染銅堆積ウェーハ
実施例6	TMAH (0.003%) 界面活性剤6-2 (0.03%)	9	30	5
比較例6	TMAH (0.003%) 塩化ステアリルジメチルアンモニウム (0.03%)	9	1200	202

【0151】表4から明らかなように、本発明の洗浄剤

の方法で銅堆積ウェーハを処理した後、銅堆積ウェーハの銅膜厚を測定した。結果を表3に併せて示す。

【0143】比較例5

超純水中にジエタノールアミンを3%溶解した洗浄剤（pH10）を用いた以外は、実施例5と同様の方法で銅堆積ウェーハを処理した後、銅堆積ウェーハの銅膜厚を測定した。結果を表3に併せて示す。

【0144】

【表3】

超純水中にTMAHを0.003%と、ノニオン性界面活性剤である下記一般式〔7〕で示され、オキシエチレン基の平均モル数〔p+p'〕が6であり、オキシプロピレン基の平均モル数〔q+q'〕が2であるジイソブチルジメチルブチジオールポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレンジリコールエーテル

【0147】

【化50】

超純水中にTMAHを0.003%と、カチオン性界面活性剤である塩化ステアリルジメチルアンモニウムを0.03%溶解した洗浄剤（pH9）を用いた以外は、実施例6と同様の方法でパーティクル汚染熱酸化膜ウェーハ及びパーティクル汚染銅堆積ウェーハを処理した後、パーティクル汚染熱酸化膜ウェーハ及びパーティクル汚染銅堆積ウェーハのパーティクル数を測定した。結果を表4に併せて示す。

【0150】

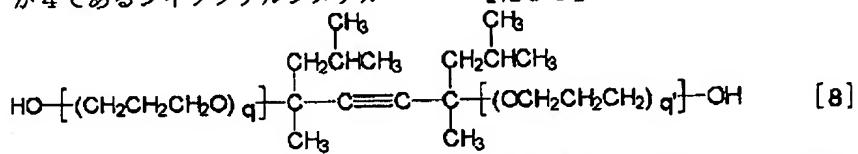
【表4】

であるノニオン性界面活性剤と四級アンモニウムを含む

洗浄剤（実施例6）は、熱酸化膜ウェーハ表面に吸着残存するパーティクル数が30、銅堆積ウェーハ表面に吸着残存するパーティクルが5であり、いずれの場合もパーティクル除去効果が著しく高いことが判る。これに対して、カチオン性界面活性剤と四級アンモニウムを含む洗浄剤（比較例6）は、熱酸化膜ウェーハ表面に吸着残存するパーティクル数が1200、銅堆積ウェーハ表面に吸着残存するパーティクルが202であり、いずれの場合もパーティクル除去効果が低いことが判る。

【0152】実施例7

超純水中にアンモニアを3%と、ノニオン性界面活性剤である上記一般式【6】に於いてオキシエチレン基の平均モル数 $[p + p']$ が4であるジイソブチルジメチル



【0155】を0.05%溶解した洗浄剤（pH10）を用いた以外は、実施例7と同様の方法で銅堆積ウェーハを処理した。

【0156】

【発明の効果】以上の如く、本発明は銅配線が施された

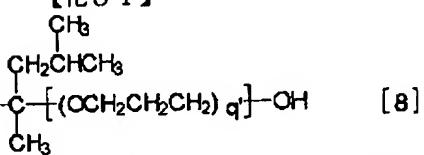
ブチニジオールポリオキシエチレンリコールエーテルを0.05%溶解した洗浄剤（pH11）に、上記方法で作製した銅堆積ウェーハを室温（25°C）で30分間浸漬した。その後、ウェーハを引き上げ、超純水で10分間リヌスし、スピンドル乾燥させた。

【0153】実施例8

超純水中にジエタノールアミンを3%と、ノニオン性界面活性剤である下記一般式【8】で示され、オキシプロピレン基の平均モル数 $[q + q']$ が4であるジイソブチルジメチルブチニジオールポリオキシプロピレンリコールエーテル

【0154】

【化51】



半導体表面に吸着残存する不純物を除去でき、且つ銅配線を腐蝕及び酸化したり、表面荒れを起こすことなく、半導体表面の洗浄を行うことが出来る方法を提供するものであり、本発明の洗浄液を用いれば、半導体製造における諸問題を解決できる。

フロントページの続き

(51) Int.CI. 7  
H 01 L 21/304  
21/306

識別記号  
6 4 7

F I  
H 01 L 21/304  
21/306

テーマコード（参考）  
6 4 7 B  
M

F ターム（参考） 4H003 AC07 AC10 AC21 AC23 BA12  
DA09 DA15 EB13 EB14 EB19  
ED02 FA15 FA21 FA28  
5F043 AA26 BB18 DD16 DD19 DD30  
GG03